



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 23 382 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 04 B 35/52**  
H 01 M 4/96  
C 01 B 31/00

②1 Aktenzeichen: 195 23 382.4  
②2 Anmeldetag: 30. 6. 95  
④3 Offenlegungstag: 9. 1. 97

DE 195 23 382 A 1

⑦1 Anmelder:  
Fricke, Jochen, Prof. Dr., 97218 Gerbrunn, DE;  
Siemens AG, 80333 München, DE

⑦4 Vertreter:  
Fuchs, F., Dr.-Ing., Pat.-Anw., 81541 München

⑦2 Erfinder:  
Hammerschmidt, Albert, Dr., 91058 Erlangen, DE;  
Saliger, Rainer, 97074 Würzburg, DE; Petricevic,  
Raino, 97080 Würzburg, DE; Bock, Volker, 97084  
Würzburg, DE; Fricke, Jochen, Prof. Dr., 97218  
Gerbrunn, DE; Fischer, Uwe, 97421 Schweinfurt, DE;  
Klett, Ursula, 97078 Würzburg, DE

⑤4 Plättchenförmige, hydrophobe Kohlenstoffaerogele mit einer Faserverstärkung aus elektrisch nichtleitenden, anorganischen Materialien und ein Verfahren zu deren Herstellung

DE 195 23 382 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11.96 602 062/96

3/26

Die Erfindung betrifft plättchenförmige, hydrophobe Kohlenstoffaerogele mit einer Faserverstärkung aus elektrisch nichtleitenden, anorganischen Materialien und ein Verfahren zu deren Herstellung.

Dieses Kohlenstoffaerogelmaterial dient vor allem für den Einsatz als Elektroden in PEM-Brennstoffzellen (Polymerelektrolytmembran). Diese Brennstoffzellen dienen zur Erzeugung elektrischer Energie aus der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff. Die zentrale Membran-Elektroden-Einheit besteht aus einem plättchenförmigen, protonendurchlässigen Elektrolytmaterial, an dem beidseitig plättchenförmige Gasdiffusionselektroden mit einer Katalysatorbeschichtung angebracht sind. Im Wesentlichen dringt während des Betriebs auf der Kathodenseite Wasserstoffgas und auf der Anodenseite Sauerstoffgas in die porösen Elektroden ein. Auf den Oberflächen der Gasdiffusionselektroden findet ein Elektronenaustausch statt; dadurch wird eine elektrische Spannung aufgebaut. Auf der Kathodenseite entsteht als Reaktionsprodukt Wasser.

Die Anforderungen an die Elektroden sind also eine gute elektrische Leitfähigkeit und eine hohe Porosität bei glatter äußerer Oberfläche. Entscheidend ist auch ein hydrophobes Verhalten; wegen der Entstehung von Wasser würden die Elektroden sonst zerstört. Bisher wurden zu diesem Zweck modifizierte Kohlenstoffpartikel eingesetzt.

Kohlenstoffaerogele finden als Gasdiffusionselektroden eine ideale Verwendung. Durch ihre hohe Porosität können Gase leicht diffundieren; an der großen Oberfläche kann ein reger Elektronenaustausch stattfinden. Beim Einsatz als Gasdiffusionselektroden in PEM-Brennstoffzellen müssen sie aber erfindungsgemäß folgende Eigenschaften aufweisen:

Die von Natur aus spröden Kohlenstoffaerogele, die durch Pyrolyse aus Aerogelen auf der Basis organischer Verbindungen erzeugt werden [R. W. Pekala, C. T. Alviso, Spring Meeting Mat. Res. Soc., San Francisco, April 92, Proceeding 270 (1992) 3], müssen mechanisch ausreichend belastbar sein. Dies wird erreicht durch eine Einlage von vliesartigem Fasermaterial. Um aber die elektrischen Eigenschaften des Kohlenstoffaerogels nicht zu beeinflussen, sollte dieses Fasermaterial nicht elektrisch leitfähig sein. Da das Faservlies schon vor der Gelierung des organischen Gels eingelegt wird, muß es der zur Erzeugung von Kohlenstoffaerogel notwendigen Pyrolysetemperatur standhalten. Geeignet als Faservlies sind anorganische, elektrisch nichtleitfähige Materialien, vorzugsweise aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Zirkonoxid oder Siliziumdioxid.

Die Dichte des Kohlenstoffaerogels im Plättchen soll zwischen  $200 \text{ kg/m}^3$  und  $600 \text{ kg/m}^3$  liegen. Dies läßt sich durch ein geeignetes Mischungsverhältnis der Aerogelausgangsmaterialien einstellen (siehe Beispiele). Die Dicke des Kohlenstoffaerogelplättchens liegt zwischen  $0.1 \text{ mm}$  und  $1 \text{ mm}$ , vorzugsweise bei etwa  $0.5 \text{ mm}$ . Die Oberfläche des Plättchens muß sehr glatt sein, um beim Einsatz als Elektrode eine optimale Ankopplung mit dem plattenförmigen Elektrolyten zu erreichen und um eine Beschichtung mit einem Katalysator zu erleichtern. Unebenheiten der Oberfläche sollten im Bereich unter  $1 \mu\text{m}$  bleiben. Dies wird dadurch gelöst, daß das organische Aerogelausgangsmaterial vor dem Gelieren in eine geeignete Form eingebracht wird, deren Oberfläche ausreichend glatt ist. Vorzugsweise wird eine Glasform verwendet. Um das Aerogelplättchen nach dem Trock-

nungsprozeß aus der Form nehmen zu können, muß zusätzlich die Oberfläche der Form mit einem Trennmittel, vorzugsweise einem dünnflüssigen Silikonöl, benetzt sein. Das Faservlies sollte natürlich etwas dünner als die Aerogelschicht sein. Es muß vor dem Gelieren des Gels in die Form eingelegt werden und von dem Gel ausreichend getränkt und umgeben sein.

Das Kohlenstoffaerogel muß hydrophobiert sein. Dies geschieht erfindungsgemäß durch Silylierung der Oberfläche des Kohlenstoffaerogels [C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press, Inc. (1990)]. Die Silylierung von Kohlenstoffaerogelen wurde bisher noch nicht durchgeführt.

Zur Herstellung der hydrophoben Kohlenstoffaerogelplättchen sind folgende Verfahrensschritte notwendig:

Als Ausgangsmaterial wird ein organisches Gel, vorzugsweise auf der Basis von Resorcin-Formaldehyd (RF) in an sich bekannter Weise angesetzt. Eine unterkritische Trocknung des Gels ist hier ausreichend, um ein RF-Aerogel zu erhalten.

Eine flache tellerförmige Form aus Glas wird vorbereitet, indem die dem Gel zugewandte Glasoberfläche mit einem dünnflüssigen Silikonöl sehr dünn benetzt wird. Die Gellösung wird in die Form gegossen; das Faservlies muß vor dem Gelieren des Gels in die Form eingelegt werden und von dem Gel ausreichend benetzt sein. Das Faservlies muß homogen und etwas dünner als die Gelschicht sein, da es während der Pyrolyse, im Gegensatz zu dem Aerogel nicht schrumpft. Lose Fasern sind nicht zu verwenden, da diese sich senkrecht zum Plättchen ausrichten und die glatte Oberflächenstruktur stören könnten.

Die Form wird mit einer entsprechenden Glasscheibe, ohne daß sich Luftblasen im Gel bilden, abgedeckt und durch äußeren Druck fest verschlossen.

Die Proben müssen verschlossen einige Tage altern, gegebenenfalls bei langsam ansteigender Temperatur bis  $90^\circ\text{C}$ . Der langsame Temperaturanstieg ist nötig, um Blasenbildung bei der Gelierung zu vermeiden. Anschließend, vor dem Trocknen des Gels, muß die Form geöffnet werden und das verbleibende Wasser in den Poren in an sich bekannter Weise durch eine Flüssigkeit geringer Oberflächenspannung ersetzt werden, vorzugsweise durch Aceton. Durch diese Vorgehensweise kann sowohl eine Schrumpfung, als auch die Ausbildung von Rissen in den faserverstärkten Aerogelplättchen vermieden werden. Das Plättchen kann aus der Form entfernt werden.

Bei der Pyrolyse mit einer Temperatur zwischen  $700^\circ\text{C}$  und etwa  $1100^\circ\text{C}$  werden alle organischen Komponenten des RF-Aerogels in Kohlenstoff umgewandelt. Dabei sollten die Aerogelplättchen belastet sein, um zu vermeiden, daß sie sich wölben. Durch den Einbau der temperaturstabilen Faservliese ist nur eine geringe Schrumpfung des Aerogelplättchens zu beobachten. Die Oberfläche des entstandenen Kohlenstoffaerogelplättchens ist glatt.

Um die (inneren) Oberflächen des Kohlenstoffaerogels auf die Silylierung vorzubereiten, müssen diese mit OH-Gruppen angereichert werden. Dies erfolgt durch Kontakt des Kohlenstoffaerogels mit Wasser bzw. Wasserdampf oder mit einer Mischung aus Wasser und organischem Lösungsmittel, vorzugsweise THF (Tetrahydrofuran). Für die Kohlenstoffaerogelplättchen dauert die Anreicherung etwa einen Tag.

Zur eigentlichen Silylierung wird das Kohlenstoffaerogel dampfförmigem oder flüssigem TMCS (Chlortri-

methylalan) oder einem Gemisch aus TMCS und einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise THF, ausgesetzt. Das TMCS lagert sich nun an die OH-Gruppen an den Oberflächen des Kohlenstoffaerogels an. Unter Abspaltung von HCl werden nun hydrophobe  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ -Gruppen gebildet. Diese Hydrophobierung dauert ebenfalls einen Tag.

Um die in den Poren des Kohlenstoffaerogels noch vorhandene Flüssigkeit vollständig zu entfernen, wird es anschließend noch etwa einen Tag, gegebenenfalls bei  $50^\circ\text{C}$  bis  $80^\circ\text{C}$  getrocknet.

In folgenden Beispielen wird die Herstellung der Kohlenstoffaerogele noch näher erläutert.

#### Beispiel 1

Membran aus Kohlenstoffaerogelen mit eingebettetem Saffil-Faservlies

0.5 g 40%ige Formaldehyd-Lösung wird mit 0.367 g Resorcin vermischt und 0.067 g 0.0992 n  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung sowie 0.955 g Wasser dazugegeben. Die Lösung wird in eine 1.0 mm dicke Form gegeben, das Saffil-Faservlies mit einer Masse von 0.10 g eingelegt und die Probe einen Tag bei Zimmertemperatur unter Luftabschluß gelagert. Nach einem weiteren Tag bei  $50^\circ\text{C}$  geliert die Probe. Die Probe altert zwei Tage bei  $90^\circ\text{C}$ , bevor man sie nach dem Austausch der Porenflüssigkeit durch Aceton unterkritisch trocknet. Die Pyrolyse findet unter Argon-Atmosphäre bei  $1050^\circ\text{C}$  statt.

Im ersten Schritt der Hydrophobierung wird die pyrolysierte Membran einen Tag in einem THF/ $\text{H}_2\text{O}$ -Bad mit THF :  $\text{H}_2\text{O}$  = 80 ml : 20 ml bei  $50^\circ\text{C}$  gelagert. Im zweiten Schritt wird diese einen weiteren Tag in einem THF/TMCS-Bad mit THF : TMCS = 90 ml : 10 ml bei  $50^\circ\text{C}$  gelagert. Danach erfolgt die Trocknung bei  $50^\circ\text{C}$  an Luft. Es resultieren hydrophobe Membranen aus faserverstärkten Kohlenstoffaerogelen mit einer Dichte von  $200 \text{ kg/m}^3$ .

#### Beispiel 2

Membran aus Kohlenstoffaerogelen mit eingebettetem Silica-Faservlies

0.4 g 40%ige Formaldehyd-Lösung wird mit 0.293 g Resorcin vermischt und 0.054 g 0.0992 n  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung sowie 0.160 g Wasser dazugegeben. Die Lösung wird in eine 0.3 mm dicke Form gegeben, das Silica-Faservlies mit einer Masse von 0.05 g eingelegt und die Probe einen Tag bei Zimmertemperatur unter Luftabschluß gelagert. Nach einem weiteren Tag bei  $50^\circ\text{C}$  geliert die Probe. Sie altert vier Tage bei  $90^\circ\text{C}$  und wird danach überkritisch in einem  $\text{CO}_2$ -Autoklaven getrocknet. Die Pyrolyse findet unter Argon-Atmosphäre bei  $700^\circ\text{C}$  statt.

Im ersten Schritt der Hydrophobierung wird die Membran einen Tag in einer gesättigten Wasserdampf-Atmosphäre bei  $90^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Im zweiten Schritt wird diese einen Tag lang einer gesättigten TMCS-Atmosphäre bei  $90^\circ\text{C}$  ausgesetzt. Im dritten Schritt erfolgt eine eintägige Trocknung ebenfalls bei  $90^\circ\text{C}$ . Es resultieren hydrophobe Membranen aus faserverstärkten Kohlenstoffaerogelen mit einer Dichte von  $250 \text{ kg/m}^3$ .

#### Patentansprüche

1. Plättchenförmiges Kohlenstoffaerogel, gekenn-

zeichnet dadurch, daß es durch ein elektrisch nichtleitendes, anorganisches, vliesartiges Fasermaterial stabilisiert und durch Silylierung hydrophobiert ist.

2. Kohlenstoffaerogel nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das verstärkende Fasermaterial aus Aluminiumoxid, Zirkondioxid oder Siliziumdioxid besteht.

3. Kohlenstoffaerogel nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Dichte des Kohlenstoffaerogels zwischen  $200 \text{ kg/m}^3$  und  $600 \text{ kg/m}^3$  liegt und daß das Kohlenstoffaerogel eine Dicke zwischen 0,1 mm und 1 mm aufweist.

4. Verfahren zur Herstellung eines Kohlenstoffaerogels nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine glatte Oberfläche des Kohlenstoffplättchens erzeugt wird, indem zur Gelierung in eine geeignete Form verwendet wird, deren Flächen mit Silikonöl als Trennmittel benetzt sind.

5. Verfahren zur Herstellung eines Kohlenstoffaerogels nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoffaerogel ein pyrolysiertes, unterkritisch und/oder überkritisch getrocknetes RF-Aerogel ist.

6. Verfahren zur Herstellung eines Kohlenstoffaerogels nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des Kohlenstoffaerogels zur Vorbereitung auf die Silylierung dem Kontakt mit Wasser oder Wasserdampf oder einer Mischung aus Wasser und organischem Lösungsmittel (z. B. THF) ausgesetzt wird.

7. Verfahren zur Herstellung eines Kohlenstoffaerogels nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silylierung des Kohlenstoffaerogels dadurch erreicht wird, daß es dampfförmigem oder flüssigem TMCS oder einer Mischung aus TMCS und organischem Lösungsmittel (z. B. THF) ausgesetzt wird.

- Leerseite -